

① Veröffentlichungsnummer: 0 626 135 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: 94105879.4

(2) Anmeldetag: 15.04.94

(5) Int. Cl.⁵: **A01N 37/24**, //(A01N37/24, 59:20,59:06,59:02,57:12,55:02, 47:42,47:34,47:30,47:18,47:04, 43:90,43:84,43:74,43:64,43:50, 43:40,43:32,37:50,37:34)

3 Priorität: 28.04.93 DE 4313867

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.11.94 Patentblatt 94/48

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

② Erfinder: Brandes, Wilhelm Dr.

Eichendorffstrasse 3

D-42799 Leichlingen (DE)

Erfinder: Dehne, Heinz-Wilhelm Dr.

Krischer Strasse 81 D-40789 Monheim (DE)

Erfinder: Dutzmann, Stefan Dr.

Kosenberg 10

D-40721 Hilden (DE)

Erfinder: Kuck, Karl-Heinz Dr. Pastor-Löh-Strasse 30a

D-40764 Langenfeld (DE)

Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland Dr.

Am Vorend 52

D-51467 Bergisch Gladbach (DE)

- S Fungizide Wirkstoffkombinationen.
- Beschrieben werden neue Wirkstoffkombinationen aus einer Verbindung der Formel (I)

mit bekannten fungiziden Wirkstoffen sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen.

Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus einer Verbindung der Formel I

einerseits und weiteren bekannten fungiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, daß die Verbindungen der Formel (I) fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. EP-A 339 418). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut; sie läßt jedoch bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Ferner ist schon bekannt, daß zahlreiche Azol-Derivate, aromatische Carbonsäure-Derivate, Morpholin-Verbindungen und andere Heterocyclen zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden können (vgl. K.H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" Seiten 87, 136, 140, 141 und 146 bis 153, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977). Die Wirkung der betreffenden Stoffe ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß die neuen Wirkstoffkombinationen aus einer Verbindung der Formel I

$$\begin{array}{c|c} CI & CI \\ \hline CH_3 \\ \hline NH-C \\ \hline \\ II \\ O \end{array} \hspace{1cm} (I)$$

und

10

25

30

35

40

45

50

55

(A) Dichlofluanid der Formel

$$(CH_{\overline{3}})_{\overline{2}} - N - SO_{\overline{2}}N - S - CCI_{2}F$$
(II)

und/oder

(B) Tolylfluanid der Formel

$$(CH_{\overline{S}})_{\overline{Z}} - N - SO_{\overline{Z}}N - S - CCL_{\overline{z}}F$$

$$CH_{\overline{S}}$$

$$(III)$$

und/oder

(C) Tetrachlor-isophthalo-dinitril der Formel

CI CI (IV)

und/oder

5

10

(D) Propineb der Formel

CH₃ $\begin{bmatrix} -Z_{n-}S - CS - NH - CH_{2-}CH - NH - CS - S - \end{bmatrix}_{n}$ (V)

20 und/oder

(E) Tetramethyl-thiuram-disulfid der Formel

30 und/oder

(F) Mancozeb der Formel

und/oder

(G) Anilazin der Formel

50 und/oder

(H) Kupfer-Oxychloride und/oder

(I) Captan der Formel

55

40

N-s-cci, (VIII)

_10 und/oder

(K) einem Morpholin-Derivat der Formel

(Dimetornorph)

C = CH- CO- N

O (IX)

25

15

20

und/oder

(L) Dithianon der Formel

30

35

40

und/oder
(M) Phaltan der Formel

45

50

und/oder

(N) Cymoxanil der Formel

und/oder

5

10

15

20

30

40

(O) Benzimidazol-2-carbamidsäuremethylester der Formel

NH-COOCH₃
(CARBENDAZIM)

und/oder

(P) Fosetyl der Formel

CH₃CH₂O—P—OH (XIV)

bzw. dessen Aluminium-Addukt und/oder

(Q) Metalaxyl der Formel

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & O \\ & || \\ C-CH_2OCH_3 \\ & \\ CH-C-OCH_3 \\ & \\ CH_3 & CH_3 & O \end{array}$$

und/oder

(R) Oxadixyl der Formel

 $CH_3 \qquad 0 \\ \parallel \\ C - CH_2OCH_3$ $CH_3 \qquad O$ $CH_3 \qquad O$

5

und/oder (S) Fluazinam der Formel

10 und/oder

(T) 1 -(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-ethyl)-pentan-3-ol der Formel

CI
$$CH_{\frac{1}{2}}CH_{\frac{1}{2}}\overset{OH}{\overset{C}{C}}-C(CH_{3})_{3}$$

$$CH_{\frac{1}{2}}CH_{2} \qquad (XVIII)$$

$$N \qquad (TEBUCONAZOLE)$$

25 und/oder

(U) einem Azol-Derivat der Formel

$$X \longrightarrow O - CH - Y - C(CH^3)^3$$
(XIX)

35 (XIX) X = CI; Y = -CH(OH)- (Triadimenol) (XIX)

Y = -CH(OH)- (Bitertanol) (XIX) X = CI;

50 (Triadimefon)

45

55

und/oder

(V) einem Azol-Derivat aus der Gruppe

- a) Difenconazole
- b) Penconazole
- c) Flusilazole
 - d) Hexaconazole
 - e) Myclobutanil

f) Prochloraz und/oder

(W) Metiram und/oder

(X) Pyrimethanil

und/oder (Y) Diethofencarb

und/oder (Z) Mepanipyrim

und/oder

10

(a) Phenylpyrrol

und/oder

(β) Iprodione und/oder

(γ) Vinclozolin 15 und/oder

(δ) Procymidone und/oder

(e) Benomyl

und/oder 20

(ω) Thiophanatmethyl

und/oder

(II) Schwefel

und/oder

(η) Verbindungen der Formeln 25

35

30

sehr gute fungizide Eigenschaften besitzen. 45

Der Wirkstoff der Formel (I) ist bekannt (EP-A-339 418). Die in den erfindungsgemäßen Kombinationen außerdem vorhandenen Komponente sind ebenfalls bekannt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben dem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff von den Verbindungen der Gruppen (A) bis (II). Sie können darüber hinaus auch weitere fungizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I)

0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise

0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Propineb (D)

0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise

0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Mancozeb (F)

0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff TMTD (E) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Metiram (W) 5 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff Dichlofluanid (A) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0.5 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff Tolylfluanid (B) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff Phaltan (M) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff Captan (I) 1 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff Cu-Oxichlorid (H) 15 1 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff Schwefel (II) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Anilazine (G) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Chlorothalonil (C) 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Dithianon (L) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Fluazinam (S) 25 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Pyrimetanil (X) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Diethofencarb (Y) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 30 0,5 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Mepanipyrin (Z) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Phenylpyrrol (Saphire) (a) 0,1 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Iprodione (β) 0,1 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Vinclozolin (γ) 0,1 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Procymidone (δ) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Benomyl (e) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Carbendazim (O) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Thiopanatmethyl() 45 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Cymoxanil (N) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Metalaxyl (Q) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 50 0,25 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Oxadixyl (R) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Dimethomorph (K) 0,1 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff Al-Fosethyl (P) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Tebuconazole (T) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Triadimefon (U XIXc)

0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise

0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Triadimenol (U XIXa) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Bitertanol (U XIXb) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Difenconazole (Va) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0.025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Penconazole (Vb) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Flusilazole (Vc) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Hexaconazole (Vd) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Myclobutanil (Ve) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff Prochloraz (Vf) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff der Formel (7 a) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gewichtsteile an Wirkstoff der Formel (7 b)

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften und lassen sich vor allem zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes usw. einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich besonders gut zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie Erysiphe, Cochliobolus, Pyrenophora und Leptosphaeria, und gegen Pilzbefall an Gemüse, Wein und Obst, beispielsweise gegen Venturia an Äpfeln, Botrytis an Bohnen und Phytophthora an Tomaten.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkranheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanzund Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Tragerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol,

Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden.

Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10g benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

Die gute fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der fungiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann (vgl. Colby, S.R., "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15, Seiten 20-22,1967) wie folgt berechnet werden:

Wenn

- X den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Konzentration von m ppm,
- Y den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Konzentration von m ppm,
- E den erwarteten Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A und B in einer Konzentrationen von m und n ppm bedeutet,

dann ist

40

35

. 10

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100} .$$

45

50

55

Ist die tatsächliche fungizide Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E):

Beispiel 1

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung werden handelsübliche Wirkstoff-Formulierungen (einzelne Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen) mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration verdünnt.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis einerea bewachsene Agarstücken aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten, feuchten Kammer bei 20 °C aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet.

Um Synergismus zwischen den in diesem Versuch verwendeten Wirkstoffen aufzuzeigen, wurden die Resultate nach der von Colby beschriebenen Methode (s.o.) ausgewertet.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

10

5

Tabelle 1

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

15	Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
20	(I)	5	51
25	CI OH Me		
30	Dichlofluanid	100	32
35	(CH ₃) ₂ -N-SO ₂ -N-S-CCl ₂ F		
40			

45

Erfindungsgemäße Mischung

50 (I) 5 + 89 Dichloftuanid 100 Erwartungswert, berechnet nach der 67 Colby-Formel (s.o.)

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
(1)	5	51
CI Me Me		

Procymidone 50 44

CI O CH₃
CH₂
CH₂

Erfindungsgemäße Mischung

(i)
+ Procymidone

5
+ 5
5
5
5
73

Erwartungswert, berechnet nach der 73
Colby-Formel (s.o.)

55

50

10

15

20

25

30

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff

Wirkstoffkonzentration in ppm

Wirkungsgrad in % der unbehandelten

Kontrolle

10

.5

5

51

15

20

(I)

Phaltan

50

0

25

30

35

Erfindungsgemäße Mischung

40



45

Erwartungswert, berechnet nach der Colby-Formel (s.o.)

51

50

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoffkonzentration der unbehandelten
in ppm

(I)

5

51

5

Fluazinam

20

 $F_3C \xrightarrow{\qquad \qquad \qquad \qquad } NH \xrightarrow{\qquad \qquad } CF$

Erfindungsgemäße Mischung

45 Erwartungswert, berechnet nach der 61 Colby-Formel (s.o.)

50

10

15

20

25

35

5

15

20

25

30

35

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff Wirkstoff- Wirkungsgrad in % konzentration der unbehandelten in ppm Kontrolle

(I) 5 51

Pyrimethanil 10 0

$$CH_3$$
 N
 NH
 CH_3

Erfindungsgemäße Mischung

40 (I) 5 + 93 Pyrimetanil

Erwartungswert, berechnet nach der 51
Colby-Formel (s.o.)

55

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
(1)	5	51
CI NH-CO Me		

Carbendazim 5 52

Erfindungsgemäße Mischung

Colby-Formel (s.o.)

50

_ 10

15

20

25

30

35

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv 5 Wirkungsgrad in % der unbehandelten Wirkstoff-Wirkstoff konzentration in ppm Kontrolle * 10 **(l)** 51 5 NH-CO-15 CI CI 20 Tolylfluanid 32 50 25 (CH₃)₂-N-SO₂-N-S-CCl₂F 30 СНЗ 35 Erfindungsgemäße Mischung 40 (1) 84 Tolylfluanid 45 Erwartungswert, berechnet nach der 67 Colby-Formel (s.o.)

Tabelle 1

50

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff

Wirkstoffkonzentration in ppm

5

Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle

.10

(1)

51

15

20

25

Chlorothalonil

200

37

30

35

Erfindungsgemäße Mischung

40



45

Erwartungswert, berechnet nach der Colby-Formel (s.o.)

69

o Beispiel 2

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen / protektiv

Lösungsmittel:	100 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator:	0,25 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

Tabelle 2

Leptosphaeria nodorum Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff
Wirkstoffkonzentration der unbehandelten
der Spritzbrühe Kontrolle
in ppm

Tebuconazole

Wirkstoffkonzentration der unbehandelten
Kontrolle
in ppm

35 (I)

NH-CO

NH-CO

OH

40 OH

55

_5

10

15

Beispiel 3

_10

25

30

35

40

45

50

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel:	10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon
Emulgator:	0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporen von Erysiphe graminis f.sp. hordei bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

	Erysiphie- rest (Gerste) / pro	Erysiphe-Test (Gerste) / protectiv				
5	Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in g/ha	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle			
10	Ø	50	0			
15	CI Me					
20	он (ηa)					
25	CN N N CHE C	50	15			
30	H ₃ c — 0 60 1 CH ₃					
35	(η b)	50	85			
40	N=C-CH ₂					
4 5	<u>Erfindungsgemäße</u> <u>Mischul</u> (I) + (η b) (1,0:1)	ng: 25 + 25	100			
	(l) + (η a) (1,0:1)	25 + 25	58			

50

Beispiel 4

5

25

30

35

40

45

50

55

Erysiphe-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel:	10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon
Emulgator:	0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporen von Erysiphe graminis f.sp. tritici bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

Tabelle 4

Erysiphe-Test (Weizen) / protektiv

5	Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in g/ha	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
10	(1)	200 25	85 30
15	CI NOH-CO.		
20	(ηa)		
25	con no n	200	79
30	CHEC — (
35	och³ c	25	85
40	N=c-		
45	Erfindungsgemäße Misch (I) + (η b) (1,0:1)	<u>nung:</u> 12,5 + 12,5	100
50	(l) + (η a) (1,0:1)	100 + 100	94

55

Beispiel 5

. 10

25

30

35

40

45

50

55

Erysiphe-Test (Weizen) / kurativ

Lösungsmittel:	10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon
Emulgator:	0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp. tritici bestäubt. 48 Stunden nach der Inokulation werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

Erysiphe-Test (Weizen) / kurativ

Wirkstoff

Wirkstoffkonzentration in g/ha Wirkungsgrad in % der unbehandelten

Kontrolle

10

5

(I)

200

30

15

20

(ŋa)

25

30

75

35

. .

40

Erfindungsgemäße Mischung:
(I) + (η a)

100 100

200

96

45

Beispiel 6

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen)/ kurativ

(1,0:1)

55

50

Lösungsmittel: Emulgator: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Sporensuspension von Leptoshpaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % rel. Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Anschließend besprüht man die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 15°C und einer relativen Luttfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

Tabelle 6

10

15

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / kurativ

Leptosphaet la nouoi um-1 est (Weizen) / Kui attv				
Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in g/ha	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle		
(1)	400	25		
CI Me OH				
(ηb)				
CH _g OCH _g COH _g	400	49		
Erfindungsgemäße Mischung (I) + (η b)	<u>1:</u> 200 + 200	81		

(1,0:1)

Beispiel 7

5

20

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel:	10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon
Emulgator:	0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Pyrenophora teres besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

27

50

Tabelle 7 .

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

Wirkstoff Wirkstoff- Wirkungsgrad in % konzentration in g/ha Kontrolle

n 25 33

CI MIS

(ηb)

_10

15

20

25

30

35

40

45

50

CH₃ OCH₃ C C

Erfindungsgemäße Mischung: 12,5 75
(I) + (η b) + 12,5
(1,0:1)

Patentansprüche

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus einer Verbindung der Formel (I)

. CI CI
$$CH_3$$
 (I)

10

(A) Dichlofluanid der Formel

$$(CH_{3})_{2}-N-SO_{\overline{2}}N-S-CCI_{2}F$$
(II)

20

und/oder

(B) Tolylfluanid der Formel

25
$$(CH_3)_2 - N - SO_2 N - S - CCL_2F$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

35

und/oder

(C) Tetrachlor-isophthalo-dinitril der Formel

45

und/oder

(D) Propineb der Formel

50

55

und/oder

(E) Tetramethyl-thiuram-disulfid der Formel

$$(CH_3)_2N - C - S - S - C - N(CH_3)_2$$
 (VI)

und/oder

(F) Mancozeb der Formei

15

.10

$$H_2C - NH - CS - S$$
 $Mn \quad (VI)$
 $H_2C - NH - CS - S$

und/oder

(G) Anilazin der Formel

20

30

25

und/oder

- (H) Kupfer-Oxychloride und/oder
- (I) Captan der Formel

35

40

und/oder

(K) einem Morpholin-Derivat der Formel

50

45

(Dimetormorph)
$$C = CH - CO - N$$

$$Me - O$$

$$Me - O$$

$$Me - O$$

$$O$$

$$O$$

$$O$$

$$O$$

und/oder

(L) Dithianon der Formel

5

und/oder

(M) Phaltan der Formel

15

20

10

25

und/oder

(N) Cymoxanil der Formel

30

35

und/oder

(O) Benzimidazol-2-carbamidsäuremethylester der Formel

40

(Carbendazim)

45

und/oder

(P) Fosetyl der Formel

50

$$CH_3CH_2O - \bigcap_{l}^{O} -OH \quad (XIV)$$

55

bzw. dessen Aluminium-Addukt und/oder

(Q) Metalaxyl der Formel

und/oder

. 10

15

25

30

35

40

(R) Oxadixyl der Formel

 $\begin{array}{c|c}
 & CH_3 & O \\
 & CH_2OCH_3 \\
 & CH_3 & O
\end{array}$ (XVI)

und/oder

(S) Fluazinam der Formel

$$CF_3$$
 NO_2 CI NO_2 CF_3 $(XVII)$

und/oder

(T) 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-ethyl)-pentan-3-ol der Formel

CI
$$CH_{\frac{1}{2}}CH_{\frac{1}{2}}CH_{\frac{1}{2}}CH_{\frac{1}{2}}$$
 (XVIII)

N (TEBUCONAZOLE)

und/oder

(U) einem Azol-Derivat der Formel

und/oder

(η) Verbindungen der Formeln

- sehr gute fungizide Eigenschaften besitzen. 20
 - Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Wirkstoffkombinationen das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff der Formel (I)
 - zu Wirkstoff der Gruppe (A) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (B) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (C) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (D) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (E) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (F) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (G) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (H) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (I) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (K) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (L) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (M) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (N) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (O) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (P) zwischen 1:0,1 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (Q) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (R) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (S) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (T) zwischen 1:0,01 und 1:10 liegt,

 - zu Wirkstoff der Gruppe (U) zwischen 1:0.01 und 1:10 liegt.
 - zu Wirkstoff der Gruppe (V) zwischen 1:0,01 und 1:10 liegt. zu Wirkstoff der Gruppe (W) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (X) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (Y) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (Z) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt.
 - zu Wirkstoff der Gruppe (α) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt.
 - zu Wirkstoff der Gruppe (\$\beta\$) zwischen 1:0,1 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (y) zwischen 1:0,1 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (δ) zwischen 1:0,1 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (e) zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe $(\overline{\omega})$ zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (Π) zwischen 1:1 und 1:50 liegt.
 - zu Wirkstoff der Gruppe (η) zwischen 1:0,01 und 1:10 liegt.

25

30

35

40

45

50

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 auf die Pilze und/oder deren Lebensraum einwirken läßt. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.





(1) Veröffentlichungsnummer: 0 626 135 A3

②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94105879.4

2 Anmeldetag: 15.04.94

(i) Int. Cl.⁶: **A01N 37/24**, //(A01N37/24, 59:20,59:02,57:12,55:02,47:40, 47:38,47:34,47:26,47:18,47:04, 43:76,43:74,43:66,43:653,43:40, 43:36,43:32,37:34,37:32)

3 Priorität: 28.04.93 DE 4313867

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.11.94 Patentblatt 94/48

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

Weröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 01.02.95 Patentblatt 95/05 (1) Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

2 Erfinder: Brandes, Wilhelm Dr.

Eichendorffstrasse 3 D-42799 Leichlingen (DE)

Erfinder: Dehne, Heinz-Wilhelm Dr.

Krischer Strasse 81

D-40789 Monheim (DE)

Erfinder: Dutzmann, Stefan Dr.

Kosenberg 10

D-40721 Hilden (DE)

Erfinder: Kuck, Karl-Heinz Dr.

Pastor-Löh-Strasse 30a

D-40764 Langenfeld (DE)

Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland Dr.

Am Vorend 52

D-51467 Bergisch Gladbach (DE)

- Fungizide Wirkstoffkombinationen.
- Beschrieben werden neue Wirkstoffkombinationen aus einer Verbindung der Formel (I)

$$HO \longrightarrow \begin{array}{c} VH - C \\ CI \\ CH^{3} \\ \end{array}$$

mit bekannten fungiziden Wirkstoffen sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 94 10 5879

	EINSCHLÄGIG			T	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebli	ents mit Angabe, si chen Teile	weit erforderlich,	Retrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL5)
D,A	EP-A-0 339 418 (BA' Beispiel Nr. 3 * Seite 3, Zeile 19	-	lovember 1989	1-5	A01N37/24 //(A01N37/24, 59:20,59:02, 57:12,55:02,
A	EP-A-0 416 365 (BA	YER AG) 13.	März 1991	1-5	47:40,47:38, 47:34,47:26,
A	DE-A-34 31 856 (BA	YER AG) 6. M	lärz 1986	1-5	47:34,47:26, 47:18,47:04, 43:76,43:74, 43:66,43:653, 43:40,43:36, 43:32,37:34, 37:32,37:30, 37:18)
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Dee so	rliegende Recherchenbericht wur	de fin alle Detector		_	
	Recherchesset		Antum der Recherche	<u> </u>	Prefer
	MUNCHEN	"	November 199	4 K1a	ver, J
X : von Y : von and A : tech O : nici	MATEGORIE DER GENANNTEN i besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate nologischer Hintergrund hischrifiliche Offenbarung sehenliteratur	itet g mlt einer	E: älteres Patentifo nach dem Anme D: in der Anmeldu L: aus andern Grü	ugrunde liegende dument, das jedoc idedatum veröffen ng angeführtes De nden angeführtes	Theorien oder Grundstitze ch erst am oder stilicht worden ist okument

EPO FORM LSOS OLES (POSCOS)

BNSDOCID: <EP_____0626135A3_I_>